

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-239318

(P2000-239318A)

(43) 公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 F 8/42		C 0 8 F 8/42	3 K 0 0 7
C 0 7 F 5/06		C 0 7 F 5/06	E 4 H 0 4 8
C 0 8 F 212/32		C 0 8 F 212/32	4 J 1 0 0
230/04		230/04	
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-42354

(22) 出願日 平成11年2月19日(1999.2.19)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 榎本 和弘

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72) 発明者 和所 純一

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74) 代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

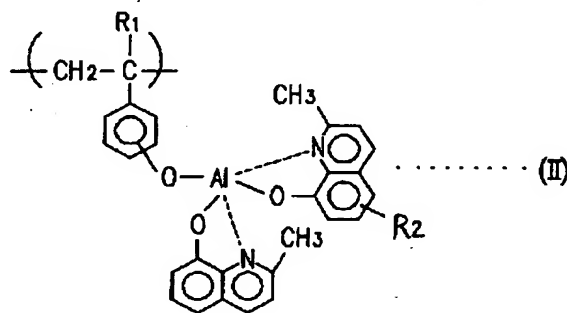
(54) 【発明の名称】 スチレン誘導体化合物及びポリスチレン誘導体化合物並びにそれを用いた有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 化学的な劣化や物理的な劣化が少なく、バイ
ンダーフリー系での塗布が可能で大量生産に適応でき、
発光効率が高く、低駆動電圧で、高輝度な青色発光が得
られる有機E L素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (II) で表されるスチレン誘
導体基を構成単位として含むポリスチレン誘導体化合
物、さらには、スチレン、ブタジエン、アクリルニトリ
ル等の単量体と組み合わせて共重合体としたものを発光
層中の材料として用いる。

【化1】



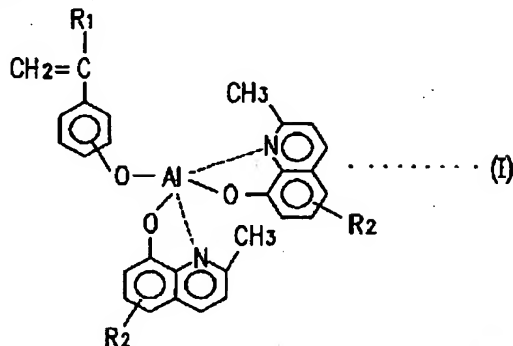
(上記式中、R₁及びR₂は各々独立してメチル基または
水素である。)

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) で表されるスチレン誘導体化合物。

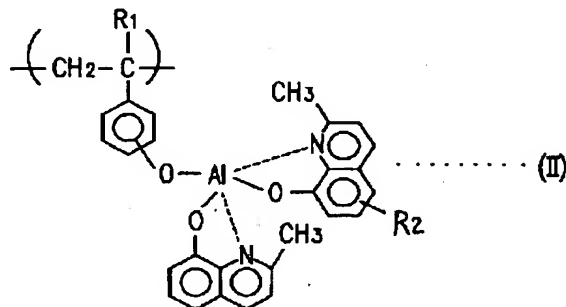
【化1】



(上記式中、R₁及びR₂は各々独立してメチル基または水素である。)

【請求項2】 下記一般式 (II) で表されるスチレン誘導体基を構成単位として含むポリスチレン誘導体化合物。

【化2】



(上記式中、R₁及びR₂は各々独立してメチル基または水素である。)

【請求項3】 前記スチレン誘導体基の含有率がモル比で10%以上60%以下である請求項2に記載のポリスチレン誘導体化合物。

【請求項4】 少なくともスチレン基を他の構成単位として含む請求項2または請求項3に記載のポリスチレン誘導体化合物。

【請求項5】 少なくともブタジエン基を他の構成単位として含む請求項2乃至請求項4のいずれかに記載のポリスチレン誘導体化合物。

【請求項6】 少なくともアクリロニトリル基を他の構成単位として含む請求項2乃至請求項5のいずれかに記載のポリスチレン誘導体化合物。

【請求項7】 請求項2乃至請求項6のいずれかに記載のポリスチレン誘導体化合物からなる薄膜層を備えている有機電界発光素子。

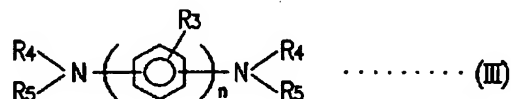
【請求項8】 基板上に、陽極、正孔注入輸送層、発光層及び陰極がこの順に又は逆の順に設けられ、前記薄膜

2

層が該発光層として設けられている請求項7に記載の有機電界発光素子。

【請求項9】 前記発光層と正孔注入輸送層との間に電子障壁層が設けられ、該電子障壁層中に下記一般式 (III) で表されるN, N'型芳香族アミン化合物が含有されている請求項8に記載の有機電界発光素子。

【化3】



(上記式中、R₃は水素、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基またはハロゲンであり、R₄及びR₅は各々独立して置換または非置換のアリール基、或いは置換または非置換のベンジル基である。nは1または2である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電界発光素子並びにそれに好適に用いられる新規な構造を有するスチレン誘導体化合物及びポリスチレン誘導体化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】有機電界発光素子（以下、EL素子と称する）は、自己発光性を有するために視界認識性が高いこと、及び完全固体素子であるために耐衝撃性に優れていること等の特徴を有していることから注目され、近年、各種表示やバックライト用ランプ等の用途に対する利用が期待されている。

【0003】このEL素子には、発光層に無機化合物を用いる無機EL素子と、発光層に有機化合物を用いる有機EL素子とがある。その中でも、有機EL素子については、印加電圧を低くし、かつ、フルカラー対応を可能とすることを目的として、その実用化研究が積極的に行われている。

【0004】上記有機EL素子においては、陽極／発光層／陰極の構成を基本とし、これに陽極から注入された正孔を効率良く発光層に伝達する機能を有する正孔注入輸送層や、陰極から注入された電子を効率良く発光層に伝達する機能を有する電子注入輸送層を適宜設けたものがよく知られている。

【0005】このような構成の有機EL素子の中で優れた性能を有しているものとして、例えば米国特許第4,539,507号、同第4,769,292号、特開昭59-194393号公報、特開昭63-295695号公報等には、陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極の構成を有する素子が開示されている。

【0006】この構成の有機EL素子においては、正孔注入輸送層として薄膜形成性に優れた材料を用いることにより、正孔注入輸送層と発光層との合計膜厚を150

(3)

3

nm以下にすることを可能にしており、その結果、20 V以下の駆動電圧で高輝度の発光を得ることに成功している。

【0007】さらに、正孔注入輸送層中に電子を輸送せずに電子に対して障壁として作用するトリフェニルアミン系の正孔注入輸送化合物を用い、正孔注入輸送層と発光層との界面に存在する電子障壁によりこの界面の発光層側に電子の蓄積を行って発光効率を高め、発光層の材料としてアルミニウム (III) 錯体を用いることによって、10 V以下の低い印加電圧で1000 cd/m²の高輝度の緑色発光を発光効率1.5ルーメン/Vで実現している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、有機EL素子における発光機構は電子と正孔の再結合であるので、発光ダイオードなみに2 V～6 Vの低電圧駆動が可能ではなくである。しかし、現状では駆動電圧はここまで至っていない。これは、陽極と正孔注入輸送層との界面に正孔注入に対するエネルギー障壁が存在すること、或いは発光層と陰極との界面に電子注入に対するエネルギー障壁が存在することによる。

【0009】さらに、発光の量子効率の上限は40%近くであると言われているが、有機EL素子においては、未だ3%程度しか量子効率が得られていない。

【0010】このように、陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極の構成を有する有機EL素子においては、他の構成の有機EL素子に比べて性能が優れているものの、駆動電圧及び発光効率については必ずしも十分満足得るものではない。その中でも、有効に青色を発光可能な有機EL素子は実現されていない。さらに、有機EL素子は、無機EL素子に比べて材料の劣化特性が良くないため、長時間の使用に耐えられないという問題点も未だ解決されていない。

【0011】本発明は、このような従来技術の課題を解決するためになされたものであり、水や酸素等の物質による化学的な劣化や、光や熱等による物理的な劣化の両方の劣化が少なく、しかも高性能なフォトニック機能を有する新規なポリスチレン誘導体化合物及びその合成に用いられるスチレン誘導体化合物を提供することを目的とする。さらに、本発明のポリスチレン誘導体化合物を用いることにより、良好な発光効率、高輝度発光、低駆動電圧での発光が可能で、化学的な劣化や物理的な劣化が少なく、しかもバインダーフリー系での塗布が可能で大量生産に適応できる有機EL素子を提供することを目的とする。加えて、本発明のポリスチレン誘導体化合物を発光層として用いることにより、高効率な青色発光が可能な有機EL素子を提供することを目的とする。

【0012】

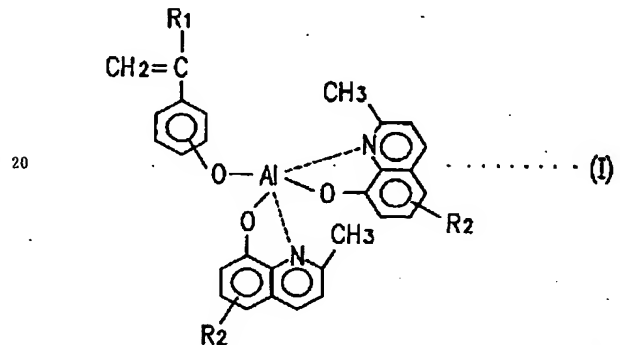
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述したような優れた特徴を有し、主として青色の発光が可能な

4

有機EL素子を開発すべく、鋭意検討を重ねた。その結果、陽極/発光層/陰極の基本構成において、特に、発光層中の材料として下記一般式 (II) で表されるスチレン誘導体基を構成単位として含むポリスチレン誘導体化合物を用いることにより、各界面に存在する電荷注入に対するエネルギー障壁が緩和されてより低い駆動電圧が可能となる上に、青色の高い発光効率と長時間安定なEL素子が得られることを見出して本発明を完成するに至った。さらには、必要に応じて特定の電子障壁層を設けることにより、発光効率がより一層向上することを見出して本発明を完成するに至った。

【0013】本発明のスチレン誘導体化合物は、下記一般式 (I) で表され、そのことにより上記目的が達成される。

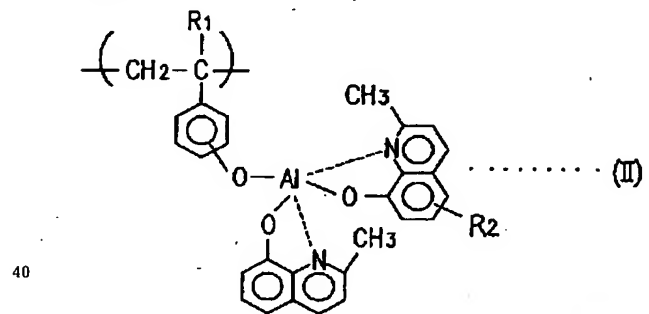
【化4】



(上記式中、R₁及びR₂は各々独立してメチル基または水素である。)

【0014】本発明のポリスチレン誘導体化合物は、下記一般式 (II) で表されるスチレン誘導体基を構成単位として含み、そのことにより上記目的が達成される。

【化5】



(上記式中、R₁及びR₂は各々独立してメチル基または水素である。)

【0015】前記スチレン誘導体基の含有率がモル比で10%以上60%以下であるのが好ましい。

【0016】少なくともスチレン基を他の構成単位として含んでいてもよく、少なくともブタジエン基を他の構成単位として含んでいてもよく、少なくともアクリトリル基を他の構成単位として含んでいてもよい。

(4)

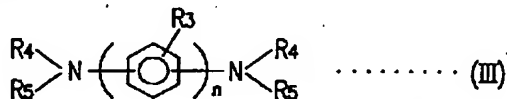
5

【0017】本発明の有機電界発光素子は、本発明のポリスチレン誘導体化合物からなる薄膜層を備えており、そのことにより上記目的が達成される。

【0018】基板上に、陽極、正孔注入輸送層、発光層及び陰極がこの順に又は逆の順に設けられ、前記薄膜層が該発光層として設けられていてもよい。

【0019】前記発光層と正孔注入輸送層との間に電子障壁層が設けられ、該電子障壁層中に下記一般式 (II) で表されるN, N' 型芳香族アミン化合物が含有されていてもよい。

【化6】



(上記式中、R₃は水素、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基またはハロゲンであり、R₄及びR₅は各々独立して置換または非置換のアリール基、或いは置換または非置換のベンジル基である。nは1または2である。)

【0020】以下、本発明の作用について説明する。

【0021】本発明のポリスチレン誘導体化合物は新規化合物であって、後述する実施形態に示すように熱、酸素、炭酸ガス、水蒸気等の作用を受け難く、例えば塗布法により薄膜を形成することにより、安定したアモルファス状態の膜が得られる。さらに、分子量や共重合によって多種多様な化合物が得られるので、410 nm～520 nmの広範囲の発光領域で発光可能である。

【0022】本発明のポリスチレン誘導体化合物は、例えば上記一般式 (I) で表される本発明のスチレン誘導体化合物 (単量体) を用いて合成することができる。

【0023】上記一般式 (II) で表されるスチレン誘導体基の含有率が高くなると重合度が低くなり、含有率が低くなると発光性等の特性が低下するので、モル比で10%以上60%以下とするのが好ましい。

【0024】例えば、スチレンやブタジエン、アクリロニトリル等との共重合体とすることにより、溶解性を向上させて塗膜特性を良好にすることができる。

【0025】このポリスチレン誘導体化合物を、特に、発光層として用いることにより、低い発光開始電圧で高輝度な青色～緑色の発光が得られ、安定性が高い有機EL素子を実現することができる。

【0026】陽極と発光層との間に正孔注入輸送層を設けたり、陰極と発光層との間に電子注入輸送層を設けたりすることによって、陽極から注入された正孔や陰極から注入された電子を効率よく発光層に伝達することができる。

【0027】発光層と正孔注入輸送層の間に電子障壁層を設けたり、発光層と電子注入輸送層との間に正孔障壁層を設けたりすることによって、陰極側に出て行こうと

6

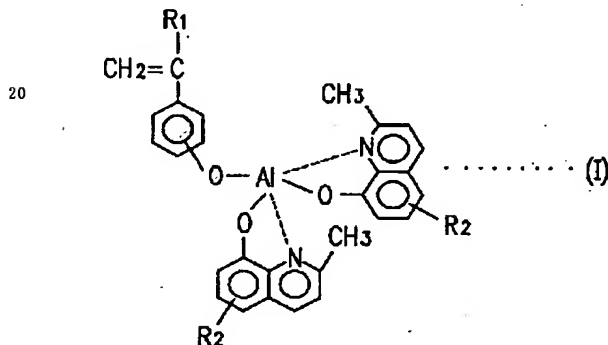
する正孔や陽極側に出て行こうとする電子を発光層内に蓄積させて発光効率を高めることができる。例えば上記一般式 (III) で表されるN, N' 型芳香族アミン化合物を含有する電子障壁層を設けることにより、後述する実施形態に示すように、輝度を大きく向上させることができる。

【0028】

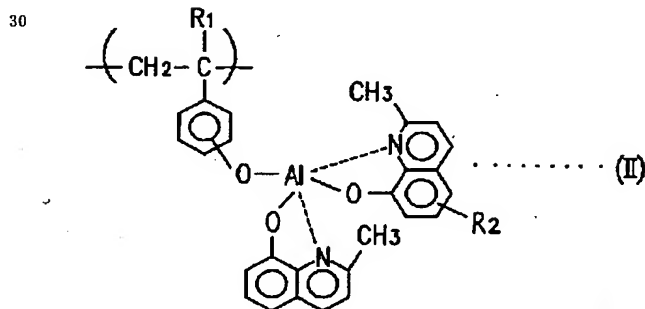
【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について説明する。

【0029】下記一般式 (I) で表される本発明のスチレン誘導体化合物及び下記一般式 (II) で表されるスチレン誘導体基を構成単位とする本発明のポリスチレン誘導体化合物は、CA (Chemical Abstract) やJOC (Journal of Organic Chemistry) 等にも記載されていない新規の構造の化合物である。

【化7】



【化8】



(上記式中、R₁及びR₂は各々独立してメチル基または水素である。)

【0030】その反面、関連する化合物の合成法は、従来から良く知られている方法が適用可能であり、例えば、特開平7-150139号公報、特開平7-196620号公報、特開平6-145146号公報、Anal. Chem., 40巻, 1938. (1968)、J. Chem. Soc., 1489 (1949) 等にこのような合成法が記載されている。

【0031】本発明のポリスチレン誘導体化合物の合成方法は、高分子化の過程によって、基本的には次の2つ

7

の合成法に大別することができる。

【0032】第1の合成法は、まず、上記一般式 (I) で表される本発明のスチレン誘導体化合物 (単量体) を合成し、これにスチレン及びその誘導体化合物を共重合させる方法である。

【0033】第2の合成法は、ヒドロキシスチレンとスチレン及びその誘導体化合物を共重合させ、次にアルミニウム塩と反応させる方法である。

【0034】一般的な合成上の見地からは、純粋な形で単量体を精製するのは困難である場合が多いため、第2の合成法の方が用い易い。但し、第2の合成法では未反応のヒドロキシ体が残る危険性があるため、厳密な反応制御が要求される。

【0035】以下に、これらの合成方法についてより詳しく説明する。

【0036】(合成例1) 2-メチル-8-ヒドロキシキノリン2当量~3当量の無水トルエン溶液を、トリブチルアルミニウム1当量の無水トルエン溶液に加え、10分~20分程度ゆるやかに攪拌した。次に、ヒドロキシスチレン (信越化学社製) 1当量~1.5当量の無水トルエン溶液を加えた。この反応液を1時間~3時間程度加熱還流させることにより白色ないしは黄白色の粉末が析出した。必要に応じて、ラジカルが発生しにくい60℃以下の温度で反応を行ったり、さらに、非フェノール系重合禁止剤を添加することも可能である。

【0037】これにより、上記一般式 (I) における R_1 及び R_2 が水素である本発明のスチレン誘導体化合物が得られた。なお、生成物の純度及び同定はケルダール法による含有窒素値により判断した。その計算値及び実測値は、以下の通りであった。

【0038】計算値: 6.06%

実測値: 6.21%

このようにして得られたスチレン誘導体化合物1当量とスチレン2当量との無水クロロベンゼン溶液中に、例えばベンゾイルパーオキシサイド (BPO) やアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 等の重合開始剤を少量

(0.001当量~0.05当量程度) 加えて3時間~5時間加熱還流させることにより溶液重合を行った。これをアセトンやアルコール等で熱洗浄することにより、黄白色の本発明のポリスチレン誘導体化合物を得た。なお、生成物の純度及び同定はケルダール法による含有窒素値により判断した。その実測値は3.32%であった。従って、スチレン誘導体化合物とスチレンとの当初の仕込み比は2:1であったが、実際にはほぼ3:1に近い、スチレン成分が多い共重合体を得られていることがわかった。さらに、IR測定 (KBr法) によりビニル基に基づく 1440 cm^{-1} の吸収の消滅、及び 1500 cm^{-1} ~ 1650 cm^{-1} の吸収の変化によっても判断を行った。

【0039】(合成例2) スチレンの割合を1当量にす

(5)

8

る以外は上記合成例1と同様にして、青色の蛍光を有する黄色の粉末を得た。この粉末の含有窒素値を測定したところ、実測値は3.47%であった。従って、スチレン誘導体化合物とスチレンとの当初の仕込み比は1:1であったにもかかわらず、合成例1の組成に近い共重合体を得られていることがわかった。

【0040】(合成例3) スチレン:ヒドロキシスチレン (メタ体及びパラ体のミックスチャー) = 3:1 (分子量約3,500) の共重合体10g (水酸基6.4ミリモル (これを1当量とする): 信越化学社製) の無水トルエン溶液を、トリブチルアルミニウム1当量の無水トルエン溶液中に室温下で徐々に加え、3時間~5時間程度加熱還流させる。反応の進行に伴って黄白色ないしは黄褐色の固い松ヤニ状の塊状物が析出した。この塊状物をジメチルスルホオキシドに溶かして不溶物を除去後、アセトンや酢酸エチル中で沈澱させて精製することにより、ほぼ黄色に近い粉末を得た。この粉末の含有窒素値を測定したところ、実測値は3.04%で、ヒドロキシスチレンのほぼ83%がビス (2-メチル-8-キノリレート) アルミニウム (III) 錯体化され、ほぼスチレン:ヒドロキシスチレン:アルミ (III) 錯体スチレン=18:1:5の3元共重合体を得られていることがわかった。

【0041】(合成例4) 出発原料として、スチレン:ブタジエン:ヒドロキシスチレン (メタ体及びパラ体のミックスチャー) = 4:1:1 (分子量約5,000) の共重合体10g (水酸基4.8ミリモル) を用いる以外は上記合成例3とほぼ同様にして、蛍光性を有する黄白色の粉末を得た。

【0042】(合成例5) 出発原料として、スチレン:アクリロニトリル:ヒドロキシスチレン (メタ体及びパラ体のミックスチャー) = 3:1:1 (分子量約6,500) の共重合体8g (水酸基1.3ミリモル) を用いる以外は上記合成例3とほぼ同様にして、黄白色の粉末を得た。

【0043】以上のようにして上記一般式 (II) における R_1 及び R_2 が水素である本発明のポリスチレン誘導体化合物が得られるが、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方がメチル基である他の本発明のポリスチレン誘導体化合物もほぼ同様の方法により合成することができる。例えば、 R_1 がメチル基で R_2 が水素であるもの、 R_1 が水素で R_2 が4-メチル基であるもの、 R_1 が水素で R_2 が5-メチル基であるもの等が挙げられる。

【0044】本発明のポリスチレン誘導体化合物は、その重合度が比較的低い傾向にあり、特に、上記一般式

(II) で表されるスチレン誘導体基が重合体中で占める割合が高くなるほど重合度が低くなる。上記一般式 (I) で表されるスチレン誘導体基の割合が40モル%を越えると重合度が30単位以下になり、60モル%を超えると重合が殆ど進まなくなる。逆に、上記一般式 (I

50

(6)

9

1) で表されるスチレン誘導体基が重合体中で占める割合が低くなると、発光性等の有機EL素子としての機能低下が著しくなる。410nm～460nmの青色発光性を保持するという点からは、上記一般式(II)で表されるスチレン誘導体基の割合が50モル%以下であるのが好ましい。これらを総合的に考えると、青色発光素子にとっては、上記一般式(II)で表されるスチレン誘導体基の割合が10モル%以上60モル%以下であるのが好ましく、さらに好ましくは20モル%以上50モル%以下である。

【0045】さらに、本発明のポリスチレン誘導体化合物の塗膜形成については、特に塗布法を適用する場合には、その溶解性も重要である。加えて、溶液の安定性及び形成された塗膜特性についても重要である。特に、塗膜特性については、有機EL素子の素子特性や耐環境性を左右するものであるため、塗布方法や乾燥方法も含めて、ポリスチレン誘導体化合物の材料特性は非常に重要である。

【0046】塗布方法としては、浸漬法、スピンコート法、エアナイフ法、ドクターブレード法等が挙げられるが、均一な薄膜形成という点からはスピンコート法が適している。乾燥方法については、使用される溶剤の性質にもよるが、初期の急激な加熱を避けて低温下で50℃程度から徐々に加熱し、最終的には50℃～150℃の温度で10分以上の比較的長時間乾燥を行うのが好ましい。

【0047】上記一般式(I)で表されるスチレン誘導体化合物(単量体)自体の溶解性があまり良くない場合、これに関連して上記一般式(II)で表されるスチレン誘導体基の割合が高くなると、本発明のポリスチレン誘導体化合物の溶解性も低下する。

【0048】このため、上記一般式(II)で表されるスチレン誘導体基自体の溶解性を向上させることと共に、他の単量体との共重合によって塗膜性及び溶解性の向上を図ることも重要になってくる。

【0049】このような単量体としては、まず、スチレンが挙げられる。それ以外の単量体としては、ブタジエン、アクリルニトリル、酢酸ビニル、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のメタクリレート誘導体化合物、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリレート誘導体化合物等が挙げられる。これらの単量体の中でも、塗膜性及び溶解性の点からも、さらにはスチレン換算の r_1 、 r_2 (共重合体の形成比率、すなわち、共重合体の得られ易さ)の点からもブタジエン及びアクリルニトリルを用いるのが好ましい。これら単量体の割合は50モル%以下であるのが好ましく、それ以上では発光特性の著しい低下を招く。

【0050】重合方法については、上述したような溶液重合に限られず、分散重合や乳化重合、塊重合等の重合方法を適用することもできる。

10

【0051】有機EL用に用いるためには、共重合体が2元共重合体であっても3元以上の共重合体であってもよいが、発光等の特性面や膜物性等の点からは、2元または3元の共重合体であるのが好ましい。

【0052】本発明のポリスチレン誘導体化合物は、分子量及び共重合によって多種多様な化合物が得られる。このような化合物の多様性に基づいて410nm～520nmの広範囲の発光領域で発光が得られると共に、低い発光開始電圧で青色～緑色の発光が可能な有機EL素子を実現することができる。さらに、これらの化合物は、全般的に熱、酸素、炭酸ガス、水蒸気等の作用を受けにくく、化学的・物理的に安定な有機EL素子とすることができる。加えて、塗布法の適用により薄膜の形成が可能であり、透明で、高温・高湿及び低温・低湿での安定したアモルファス状態を保持でき、平滑で密着性に優れた膜が得られるので、それに伴って安定性の高い有機EL素子を実現することができる。

【0053】これらの効果のうち、広範囲の発光領域が発現する理由については、発光の基になるビス(2-メチル-8-キノリレート)アルミニウムの構造上の特徴に基づくと考えられる。また、低い発光開始電圧で発光が可能な理由は、高分子、特に共重合高分子になることにより、発光の基になるビス(2-メチル-8-キノリレート)アルミニウムの配列が一定となり、発光分子基相互の関係が強まることによって各界面に存在する電荷注入のエネルギー障壁を緩和できるためと考えられる。さらに、化学的・物理的に安定な特性が得られる理由は、2位のメチル基置換による単量体の分子構造によって非晶形の保持力や界面状態での経時安定性等が向上するためと考えられる。

【0054】さらに、重合度の低いポリスチレン誘導体化合物には、ポリブチラル等ビニル系高分子やポリカーボネート等の縮重合系高分子等をブレンドして皮膜性を向上させることもできるが、これらの高分子は発光機能に悪影響を及ぼすことも考えられるので、できるだけ少量をブレンドするのが好ましい。

【0055】次に、本発明の有機EL素子の代表的な層構成について説明する。

【0056】例えば、

(構成例1)

陽極/発光層/陰極

(構成例2)

陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極

(構成例3)

陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極等の構成が挙げられる。

【0057】さらに、必要に応じて電荷障壁層を設けることもできる。この電荷障壁層としては、正孔障壁層及び電子障壁層の2つのタイプがあるが、材料的及び効率的な点からは電子障壁層の方が好ましい場合が多い。こ

(7)

11

これらの電荷障壁層を設ける位置は、電子障壁層の場合には発光層と正孔注入輸送層の間であり、好ましくは発光層の陽極側表面に接するように設ける。一方、正孔障壁層の場合には発光層と陰極との間に発光層に接するように設ける。

【0058】例えば、

(構成例4)

陽極／正孔注入輸送層／電子障壁層／発光層／陰極

(構成例5)

陽極／正孔注入輸送層／電子障壁層／発光層／電子注入輸送層／陰極

(構成例6)

陽極／正孔注入輸送層／電子障壁層／発光層／正孔障壁層／電子注入輸送層／陰極

等の構成が挙げられる。

【0059】さらに、場合によってはバッファ層を形成することも必要になる。このバッファ層は、通常、剥離現象の防止、さらには正孔や電子の注入効率の向上を目的として設けられる。広く使用される化合物としては、銅やチタン等の含金属系フタロシアニン顔料や無金属系フタロシアニン顔料、またはトリアルコキシアルミニウム、ジステアリン酸亜鉛、トリアセチルアセトンアルミニウム、ジアセチルアセトンマグネシウム等の各種有機金属化合物、或いはカーボンブラック等が挙げられる。このバッファ層はどの位置に設けるかによって多少の違いがあるが、膜厚1nm～30nm程度の比較的薄膜のものでよい。特に、剥離現象が起こり易い層の間に設けるのが好ましく、上記(構成例2)のような構成の場合には陽極と正孔注入輸送層との間や発光層と陰極との間にバッファ層を設けるのが効果的であり、(構成例3)～(構成例6)のような構成の場合には陽極と正孔注入輸送層との間や電子注入輸送層と陰極との間にバッファ層を設けるのが効果的である。

【0060】本発明の有機EL素子においては、上述したような層構成が基板に支持されているのが好ましい。この基板としては特に制限は無いが、一般的に有機EL素子に使用されているもの、例えばガラス、透明プラスチックや石英等からなる基板を用いることができる。

【0061】なお、層構成を多層にすると、有機EL素子の製造において制御が困難となり、問題点も増大するので、できるだけ簡単な素子構造であるのが好ましい。

【0062】次に、本発明の有機EL素子を構成する各層について、さらに詳しく説明する。

【0063】正孔輸送層は、陽極から注入された正孔を発光層まで伝達する機能を有している。

【0064】このような輸送材料としては、従来から電子写真用正孔輸送化合物として知られているものや、従来から有機EL素子の正孔注入輸送化合物として用いられているものを用いることができる。例えば、トリアゾール化合物(米国特許第3,112,197号)、ピラ

12

ゾリン化合物(米国特許第3,180,729号)、アリールアミン化合物(米国特許第3,567,450号、同3,180,703号)、ポリフィリン化合物(特開昭63-295695号公報)、スチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号、特開昭54-5445号公報、特開昭54-149634号公報)、等、数多くの化合物を挙げることができる。

【0065】発光層は、固体状態で蛍光性を有する有機化合物からなる膜厚10nm～200nm程度の薄膜状のものであって、(a)電界印加時に陽極または正孔注入輸送層から正孔を注入することができ、かつ、陰極または電子注入輸送層から電子を注入することができる注入機能、(b)注入した電荷(電子または正孔、通常は正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(c)電子と正孔の再結合の場を提供し、この現象によって発光させる機能を有していることが必要である。なお、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさには違いがあっても良く、電子と正孔の移動度で表される輸送機能に大小があっても良いが、どちらか一方の電荷が移動することが望ましい。

【0066】上記注入機能において、陽極材料を適宜選択することにより比較的正孔を注入しやすいという点から、発光層のイオン化エネルギーは6.0V以下であるのが好ましい。一方、陰極材料を適宜選択することにより比較的电子を注入しやすいという点から、発光層の電子親和力は2.5V以下であるのが好ましい。

【0067】本発明の有機EL素子において発光層に用いられる本発明のポリスチレン誘導体化合物の発光機能については、その蛍光性とほぼ比例関係にあり、固体状態での蛍光性が強いことが望ましい。

【0068】発光層は、必要に応じて2層以上の積層構造としてもよく、米国特許第4,769,292号に記載されているように、ホスト物質層と蛍光物質とから構成されていてもよい。この場合、ホスト物質層は薄膜状の層であって、上記発光層の機能のうち、注入輸送機能及び発光機能の一部を受け持つ。一方、蛍光物質はホスト物質層の中に微量(数%)存在し、電子と正孔の結合に応じて発光するという発光機能の一部を担っていることになる。さらに、薄膜形成性を有していない蛍光物質を発光層に加えてもよく、例えば1,1,3,3-テトラフェニル-1,3-ブタジエンや2,5-ビス-(スチリル)-1,3,4-オキサジアゾール等を用いることができる。

【0069】上記正孔輸送材料や発光材料を薄膜化する方法としては、例えばスピコート法やキャスト法、LB(Langmuir-Blodgett)法、蒸着法等が挙げられるが、均質な膜が得られ易く、かつ、ピンホールが生成しにくいという点から、蒸着法やスピコート法を用いるのが一般的に好ましい。

【0070】蒸着法を用いる場合、その条件は、使用す

(8)

13

る有機材料の昇華温度や目的とする薄膜の状態、結晶性、結晶の配向等により異なるが、一般にボード加熱温度 $50^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-1}\text{Pa}\sim 10^{-6}\text{Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\text{nm/sec}\sim 50\text{nm/sec}$ 、基板温度 $-50^{\circ}\text{C}\sim +300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $5\text{nm}\sim 500\text{nm}$ の範囲で適宜選択するのが好ましい。しかしながら、蒸着法では薄膜の調節が困難であり、安定した層構成が得られにくく、また、熱による分解の危険性もある。

【0071】塗布法については、上述したように膜厚の均一性を保持するためにもスピンコート法を用いるのが好ましい。スピンコート法等の塗布法は簡便に薄膜化が可能な方法であるが、このような塗布法を適用可能な材料は、特に含金属系発光材料ではほとんど見つかったいなかった。従って、主として塗布法により発光層を形成でき、均一で数十nmの膜厚でも対応できる本発明のポリスチレン誘導体化合物は非常に有効である。

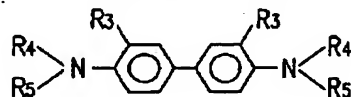
【0072】スピンコート法を用いる場合、材料を溶剤に溶かしてスピナーで塗布した後、乾燥する。その条件は、使用する有機材料や溶剤、目的とする薄膜の状態、結晶性、結晶の配向等により異なるが、一般的に用いられる溶剤としては、ジメチルスルホオキシド、ジメチルホルミアミド、エチルセルソルブ等の溶剤が挙げられ、その濃度は $0.1\%\sim 2.0\%$ が適当である。

【0073】必要に応じて設けられる電子注入輸送層は、陰極から注入された電子を発光層まで伝達する機能を有しており、電子伝達化合物からなる。

【0074】このような電子伝達化合物としては特に制限はなく、従来公知の化合物の中から用いることができる。例えば、ニトロ置換フロレノン化合物、チオピラジンオキシド化合物、ジフェニルキノン化合物、アントラキノジメタン化合物（特開昭57-149259号公報、特開昭58-55450号公報）、アントラン化合物（特開昭61-225151号公報、特開昭61-233750号公報）等が挙げられる。薄膜形成方法についても蒸着法が一般的であり、概ね正孔輸送材料に準じて行われる。

【0075】陽極としては、仕事関数が 4eV 以上と大きい金属、合金、導電性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。陽極は、これらの電極物質を用いて蒸着やスパッタリング等の方法により形成する。電極としての抵抗は 10Ω 以下であるのが好ましく、膜厚は材料にもよるが $10\text{nm}\sim 300\text{nm}$ の範囲であるのが好ましい。

【0076】一方、陰極としては、仕事関数が 4eV 以*

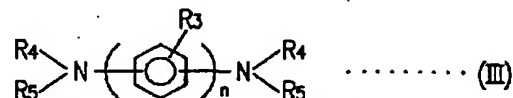


*下と小さい金属、合金、導電性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。陰極は、これらの電極物質を用いて蒸着やスパッタリング等の方法により形成する。電極としての抵抗や膜厚は陽極とほぼ同程度でよい。

【0077】上記陽極及び陰極のいずれか一方から発光を透過させることにより光の取り出し効率が向上するので、いずれかが透明または半透明であるのが好ましい。通常は、陽極側で発光を透過させるのが一般的であり、透過性が高い材料として例えばITO (Indium Tin Oxide) が広く用いられている。

【0078】電荷障壁層は、電子障壁層及び正孔障壁層の2種類があるが、電子障壁層は発光層から陽極側に出て行こうとする電子を発光層内に留める役割を有しており、この電子障壁層を発光層と正孔注入輸送層との間のいずれかに、好ましくは発光層の陽極側表面に接するように設けることにより、素子の発光効率が向上する。この電子障壁層は、その電子移動度が発光層よりも低い層であるか、または発光層の電子親和力よりも小さい電子親和力を有する層であるのが好ましい。好ましい材料としては、例えば、下記一般式 (III) で表されるN, N' 型芳香族アミン化合物や、トリフェニルアミン系化合物（特開昭59-194393号公報、特開昭63-295695号公報）等の正孔注入材料が開示されており、また、特開平3-77299号公報には無機アモルファス化合物が開示されている。

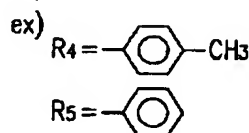
【化9】



（上記式中、 R_3 は水素、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基またはハロゲンであり、 R_4 及び R_5 は各々独立して置換または非置換のアリール基、或いは置換または非置換のベンジル基である。 n は1または2である。）

【0079】上記一般式 (III) 中、アミノ基の位置は、 n が1の場合には m （メタ）位または p （パラ）位であるのが好ましく、 n が2の場合には下記式に示すように p （パラ）位（4, 4' -）であるのが好ましく、 R_3 の置換位置はアミノ基のNの o （オルソ）位であるのが好ましい。

【化10】



【0080】一方、正孔障壁層は発光層から陰極側に出

て行こうとする正孔を発光層内に留める役割を有してお

(9)

15

り、この正孔障壁層を発光層と電子注入輸送層との間のいずれかに、好ましくは発光層の陰極側表面に接するように設けることにより、素子の発光効率が向上する。この正孔障壁層は、その正孔移動度が発光層よりも低い層であるか、または発光層のイオン化エネルギーよりも大きなイオン化エネルギーを有する層であるのが好ましい。例えば、特開平3-77299号公報には無機アモルファス化合物が開示されており、ここではN型の α -SiCが好ましいとされている。しかしながら、電子障壁層に比べて正孔障壁層として非常に有効な化合物は今のところ見つかっておらず、特に、有機系の有効な化合物の開発は今後の課題として残されている。

【0081】本発明の有機EL素子は、例えば以下のようにして製造することができる。

【0082】まず、上記構成例1や構成例2の有機EL素子は、適当な基板上に所望の陽極材料からなる薄膜を膜厚が500nm以下、好ましくは10nm~200nmの範囲になるように蒸着やスパッタリング等の方法により成膜して陽極を形成した後、正孔注入輸送層を設ける場合には上述の正孔注入輸送材料を蒸着やスピコート等の方法により陽極上に形成して正孔注入輸送層とする。この正孔注入輸送層の膜厚や成膜条件については、薄膜化する材料の特性や不純物のドーピング量等により影響を受けるため、一概に最適な膜厚を特定することは困難であるが、発光を基板側から取り出す場合には透光率を高めるために膜厚を5nm~200nm程度にするのが好ましい。

【0083】次に、この正孔注入輸送層の上に、本発明のポリスチレン誘導体化合物を膜厚5nm~1500nmの範囲、好ましくは10nm~500nmでスピコート法等により塗布して発光層を設ける。その上に陰極材料からなる薄膜を膜厚が500nm以下、好ましくは10nm~300nmの範囲になるように蒸着やスパッタリング等の方法により成膜して陰極を形成し、所望の有機EL素子を得る。なお、この有機EL素子の作製において、作製順序を逆にして基板側に陰極、最上層に陽極を設けることも可能である。

【0084】構成例3の有機EL素子は、基本的には構成例1及び構成例2と同様に作製することができる。但し、発光層の上に電子注入輸送層を設ける方法として、有機系材料の場合には蒸着やスパッタリング等の方法を用い、無機系材料の場合にはN型 α -SiC等の薄膜をプラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法等を用いるのが好ましい。電子注入輸送層の膜厚は、有機系材料であっても無機系材料であっても、発光機能の点からは100nm以下であるのが好ましい。この有機EL素子の作製においても、作製順序を逆にして基板側に陰極、最上層に陽極を設けることも可能である。

【0085】構成例4の有機EL素子は、構成例1~構

16

成例3と同様に作製することができる。但し、発光層の上に電子障壁層を設ける場合、有機系材料の場合には蒸着やスパッタリング等の方法を用い、無機系材料の場合にはプラズマCVD法等を用いるのが好ましい。電子障壁層の膜厚は、有機系材料であっても無機系材料であっても、透過率を損なわないために5nm~200nm、好ましくは50nm以下にする。

【0086】構成例5及び構成例6の有機EL素子についても、構成例1~構成例4に準じて作製することができる。

【0087】このようにして得られる本発明の有機EL素子に対して直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として駆動電圧1V~30V程度を印加すると、発光が透明または半透明の電極側から観察できる。一方、逆の極性で電圧を印加しても発光は生じない。

【0088】さらに、本発明の有機EL素子に対して交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の極性になったときのみ発光が生じる。なお、印加する交流電圧の波形は任意のものでよい。

【0089】以下、本発明の実施例についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何有限定されるものではない。

【0090】(実施例1~実施例5) 透明電極(陽極)として膜厚100nmのITOを蒸着したガラス基板(25mm×75mm×1.1mm HOYA社製)を透明支持基板とし、これをまずエチルアルコール、次にアセトンを用いて超音波洗浄を行った。次に、この透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥した。

【0091】次に、この透明支持基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱用ポートに昇華精製を行ったN, N, N', N'-テトラフェニル-2, 7-ジアミノ-9-フルオリデン化合物200mgを入れた。そして、まずポートを230℃~240℃まで加熱し、内容物を0.1nm/秒~0.3nm/秒の蒸着速度で基板上に堆積させて膜厚50nm~75nmの正孔注入輸送層を成膜した。このときの基板温度は室温であった。

【0092】このようにして正孔注入輸送層を形成した基板をチャンバーから取り出し、その上に、下記表1に示す本発明のポリスチレン誘導体化合物(合成例1~合成例5で合成したもの)を下記表1に示す溶剤に溶かした溶液をフィルターろ過し、スピナーによって塗布した後、50℃で真空乾燥させた。このようにして膜厚約70nmの発光層を形成した。

【0093】次に、発光層側にステンレススチール製のマスクを設置して再び基板ホルダーに固定し、タングステンバスケットに銀(Ag)ワイヤー0.5gを入れ、モリブデン製の抵抗加熱用ポートにマグネシウム(Mg)を1g入れた。そして、真空チャンバー内を 1×1

(10)

17

0-4Paまで減圧してMgとAgを同時に蒸着し、膜厚200nmの陰極を成膜した。

【0094】このようにして作製した実施例1～実施例5の各有機EL素子について、大気中で直流電圧を15V印加時に流れた電流値、そのときの輝度、及び発光が認められた最低の電圧値を測定し、その結果を下記表1*

18

*に示した。この表からわかるように、本発明のポリスチレン誘導体化合物を発光層として用いた実施例1～実施例5の有機EL素子は、いずれも、低い電圧値で輝度の高い発光が得られた。

【0095】

【表1】

実施例	発光層	使用溶剤 (W/V%)	電流値 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	発光開始電圧 (V)	最大発光波長 (nm)	発光色
1	合成例1	0-ジクロロ ベンゼン(1.2)	1.4×10^2	2500	8.4	445	青色
2	合成例2	0-ジクロロ ベンゼン(1.5)	9.6×10	3100	5.6	465	青緑色
3	合成例3	モノクロロ ベンゼン(1.5)	1.5×10^2	2200	4.3	450	青色
4	合成例4	ジメチルホルム アミド(1.0)	1.0×10^2	2300	9.0	440	青色
5	合成例5	ジメチルホルム アミド(0.8)	8.6×10	4100	4.5	435	青色

註：W/V(%)は塗液の濃度

【0096】さらに、実施例1～実施例5の各有機EL素子について、電圧15V印加時の発光スペクトルのピークを光電子増倍管の出力比により測定し、その結果を上記表1に示した。この表からわかるように、本発明のポリスチレン誘導体化合物を発光層として用いた実施例1～実施例5の有機EL素子は、いずれも、青色から青緑色の発光が得られた。なお、実施例3の有機EL素子の発光スペクトルは図1に示すようなものであった。

【0097】(実施例6)上記実施例4の有機EL素子において、正孔注入輸送層と陰極との間に、N, N, N', N'-テトラベンジルー3, 3'-ジクロロベンジジンを真空蒸着法により形成して膜厚25nmの電子障壁層を設けた。この有機EL素子の特性を測定した結果、発光輝度が2600cd/m²となり、電子障壁層を設けない場合に比べて約15%アップした。なお、発光スペクトル等には大きな変化は見られなかった。

【0098】

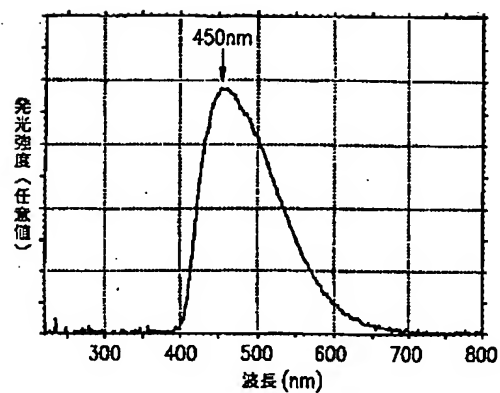
【発明の効果】以上詳述したように、上記一般式(II)で表されるスチレン誘導体基を構成単位とし、または他の単量体と組み合わせて共重合体とした本発明のポリスチレン誘導体化合物を発光層中の材料として用いることにより、該化合物の構造に基づく熱的安定性(非晶形の保持力及び界面状態での経時安定性等)及び高耐久性を有し、低い駆動電圧で発光効率を高めて高輝度化が可能であり、青色から青緑色の発光が得られる有機EL素子を実現することができる。また、塗布により発光層を形成することができるので、安定した層構成を得ることができ、優れた特性を有する有機EL素子を容易に作製することが可能である。さらに、必要に応じて特定の電子障壁層を設けることにより、発光効率をより一層向上させて高輝度な発光を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3の有機EL素子の発光スペクトルを示す図である。

(11)

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 9 K 11/06

6 8 0

C 0 9 K 11/06

6 8 0

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B

33/22

33/22

D

// (C 0 8 F 230/04

212:08

236:06

220:44)

F ターム (参考) 3K007 AB03 AB04 AB18 CA01 CB01

DA01 DB03 EB00

4H048 AA01 AB92 VA20 VA32 VA80

VB10

4J100 AB02Q AB07P AG04Q AL03Q

AM02Q AM02R AS02Q AS02R

BA01P BA02H BA03P BA96H

BC69H BC69P BD04P CA01

CA04 CA05 HA61 JA32

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-239318

(43)Date of publication of application : 05.09.2000

(51)Int.Cl.

C08F 8/42
C07F 5/06
C08F212/32
C08F230/04
C09K 11/06
H05B 33/14
H05B 33/22
// (C08F230/04
C08F212:08
C08F236:06
C08F220:44)

(21)Application number : 11-042354

(71)Applicant : SHARP CORP

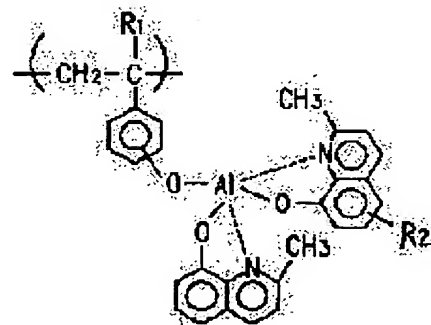
(22)Date of filing : 19.02.1999

(72)Inventor : ENOMOTO KAZUHIRO
WADOKORO JUNICHI

(54) STYRENE DERIVATIVE COMPOUND, POLYSTYRENE DERIVATIVE COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL(electroluminescent) element hardly causing chemical deterioration and physical deterioration, capable of being coated by using a binder-free system, capable of being applied to mass-production, having high luminous efficiency, operated by a low drive voltage and capable of providing a high intensity blue emission.
SOLUTION: A styrene derivative compound containing a styrene derivative group of the formula (R1 and R2 are each independently methyl or hydrogen) as a constituent unit, or a copolymer obtained by combining the styrene derivative compound with a monomer such as styrene, butadiene and acrylonitrile is used as a material in a luminous layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

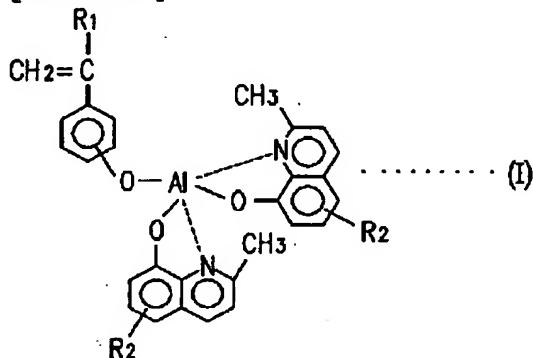
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The styrene derivative compound expressed with the following general formula (I).

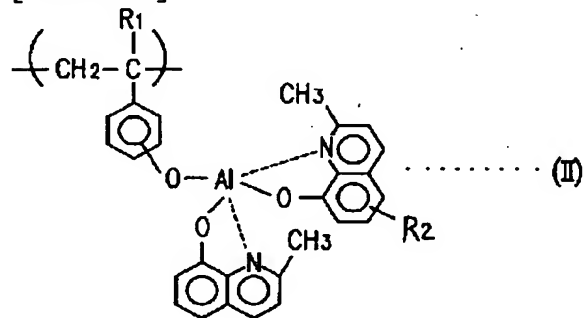
[Formula 1]



(R_1 and R_2 are a methyl group or hydrogen respectively independently among the above-mentioned formula.)

[Claim 2] The polystyrene derivative compound which contains the styrene derivative machine expressed with the following general formula (II) as a composition unit.

[Formula 2]



(R_1 and R_2 are a methyl group or hydrogen respectively independently among the above-mentioned formula.)

[Claim 3] The polystyrene derivative compound according to claim 2 whose content of the aforementioned styrene derivative machine is 60% or less 10% or more in a mole ratio.

[Claim 4] The polystyrene derivative compound according to claim 2 or 3 which contains a styrene machine as other composition units at least.

[Claim 5] The polystyrene derivative compound according to claim 2 to 4 which contains a butadiene machine as other composition units at least.

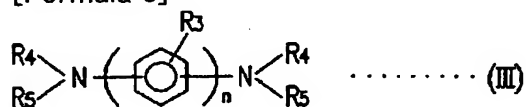
[Claim 6] The polystyrene derivative compound according to claim 2 to 5 which contains a bitter taste lithograph nitrile group as other composition units at least.

[Claim 7] Organic electroluminescence devices equipped with the thin film layer which consists of a polystyrene derivative compound according to claim 2 to 6.

[Claim 8] a substrate top -- an anode plate, a hole-injection transporting bed, a luminous layer, and

cathode -- this order -- or the organic electroluminescence devices according to claim 7 in which it is prepared in reverse order and the aforementioned thin film layer is prepared as this luminous layer
 [Claim 9] Organic electroluminescence devices according to claim 8 which N which an electronic barrier layer is prepared between the aforementioned luminous layer and a hole-injection transporting bed, and is expressed with the following general formula (III) in this electronic barrier layer, and N' type aromatic-amine compound contain.

[Formula 3]



(R3 is hydrogen, a methyl group, an ethyl group, a methoxy group, an ethoxy group, or a halogen among the above-mentioned formula, and R4 and R5 are substitution, an unsubstituted aryl group, substitution, or an unsubstituted benzyl respectively independently.) n is 1 or 2.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the styrene derivative compound and polystyrene derivative compound which have the new structure where it is used suitable for organic electroluminescence devices and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it is that field-of-view recognition nature is high since organic electroluminescence devices (an EL element is called hereafter) have a self-luminescence, and a perfect solid-state component, it is observed from having the features, such as excelling in shock resistance, and the use to the use of various displays, the lamp for back lights, etc. is expected in recent years.

[0003] There are an inorganic EL element which uses an inorganic compound for a luminous layer, and an organic EL element which uses an organic compound for a luminous layer as this EL element. The utilization research is positively done for the purpose of making applied voltage low and enabling full color correspondence about an organic EL element, also in it.

[0004] In the above-mentioned organic EL element, what prepared suitably the hole-injection transporting bed which has the function to transmit efficiently the electron hole poured into this from the anode plate on the basis of the composition of an anode plate / luminous layer / cathode to a luminous layer, and the electron-injection transporting bed which has the function to transmit efficiently the electron poured in from cathode to a luminous layer is known well.

[0005] As what has the performance which was excellent in the organic EL element of such composition, the element which has the composition of an anode plate / hole-injection transporting bed / luminous layer / cathode is indicated by U.S. Pat. No. 4,539,507, 4,769,292, JP,59-194393,A, and JP,63-295695,A.

[0006] In the organic EL element of this composition, it has succeeded in making it possible to set sum total thickness of a hole-injection transporting bed and a luminous layer to 150nm or less, consequently obtaining luminescence of the high brightness in the driver voltage not more than 20V by using the material which was excellent in the thin film plasticity as a hole-injection transporting bed.

[0007] Furthermore, the hole-injection transportation compound of a triphenylamine system which acts as an obstruction to an electron, without conveying an electron into a hole-injection transporting bed is used. By accumulating an electron to the luminous layer side of this interface with the electronic obstruction which exists in the interface of a hole-injection transporting bed and a luminous layer, raising luminous efficiency, and using an aluminum (III) complex as a material of a luminous layer 1.5 lumens of luminous efficiency/and V have realized green luminescence of high brightness of 1000 cd/m² with the low applied voltage not more than 10V.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, since the luminescent mechanism in an organic EL element is recombination of an electron and an electron hole, it is **** in which the low-battery drive of 2V-6V is possible just like light emitting diode. However, in the present condition, driver voltage has not resulted so far. This is because the energy barrier over an electron injection exists [that the energy barrier over a hole injection exists in the interface of an anode plate and a hole-injection transporting bed, or] in the interface of a luminous layer and cathode.

[0009] Furthermore, although it is said that the upper limit of the quantum efficiency of luminescence is about 40%, in the organic EL element, quantum efficiency is still obtained only about 3%.

[0010] Thus, in the organic EL element which has the composition of an anode plate / hole-injection transporting bed / luminous layer / cathode, although the performance is excellent compared with the organic EL element of other composition, it may not necessarily be satisfied about driver voltage and luminous efficiency enough. In it, the organic EL element which can emit light in blue is not realized effectively. Furthermore, the trouble that an organic EL element cannot be borne at prolonged use since the degradation property of material is not good compared with an inorganic EL element is not yet solved, either.

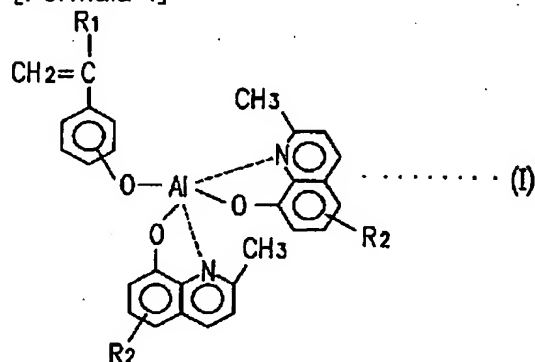
[0011] this invention is made in order to solve the technical problem of such conventional technology, and it aims at offering the styrene derivative compound used for the new polystyrene derivative compound with which degradation of both physical degradation by chemical degradation, light, heat, etc. by matter, such as water and oxygen, few moreover, has a highly efficient photograph nick function, and its composition. Furthermore, by using the polystyrene derivative compound of this invention, good luminous efficiency, high brightness luminescence, and luminescence by low driver voltage are possible, and there are little chemical degradation and physical degradation, and moreover, an application by the binder free system is possible, and it aims at offering the organic EL element which can be adapted for mass production method. In addition, it aims at offering the organic EL element in which efficient blue luminescence is possible by using the polystyrene derivative compound of this invention as a luminous layer.

[0012]

[Means for Solving the Problem] This invention persons have the outstanding feature which was mentioned above, and repeated examination wholeheartedly that the organic EL element in which blue luminescence is possible should mainly be developed. Consequently, by using the polystyrene derivative compound which contains the styrene derivative machine especially expressed with the following general formula (II) as a material in a luminous layer as a composition unit in the basic composition of an anode plate / luminous layer / cathode It finds out that the energy barrier over charge pouring which exists in a field side is eased, low driver voltage turns more possible up, and high blue luminous efficiency and an EL element stable for a long time are obtained, and came to complete this invention. Furthermore, by preparing a specific electronic barrier layer if needed, it finds out that luminous efficiency improves further and came to complete this invention.

[0013] The styrene derivative compound of this invention is expressed with the following general formula (I), and the above-mentioned purpose is attained by that.

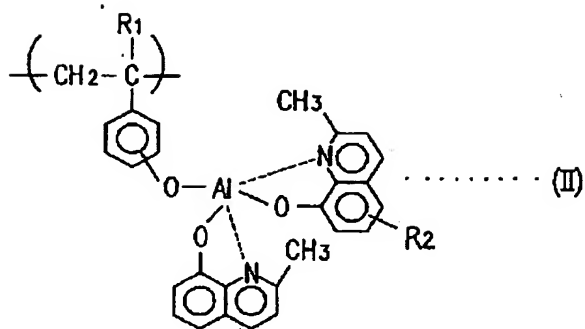
[Formula 4]



(R₁ and R₂ are a methyl group or hydrogen respectively independently among the above-mentioned formula.)

[0014] The above-mentioned purpose is attained by that including the styrene derivative machine by which the polystyrene derivative compound of this invention is expressed with the following general formula (II) as a composition unit.

[Formula 5]



(R1 and R2 are a methyl group or hydrogen respectively independently among the above-mentioned formula.)

[0015] It is desirable that the content of the aforementioned styrene derivative machine is 60% or less 10% or more in a mole ratio.

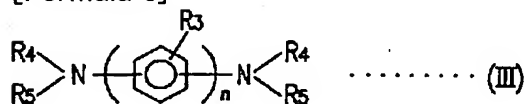
[0016] The styrene machine may be included as other composition units at least, the butadiene machine may be included as other composition units at least, and the bitter taste lithograph nitrile group may be included as other composition units at least.

[0017] The organic electroluminescence devices of this invention are equipped with the thin film layer which consists of a polystyrene derivative compound of this invention, and the above-mentioned purpose is attained by that.

[0018] a substrate top -- an anode plate, a hole-injection transporting bed, a luminous layer, and cathode -- this order -- or it may be prepared in reverse order and the aforementioned thin film layer may be prepared as this luminous layer

[0019] An electronic barrier layer is prepared between the aforementioned luminous layer and a hole-injection transporting bed, and N expressed with the following general formula (III) in this electronic barrier layer and N' type aromatic-amine compound may contain.

[Formula 6]



(R3 is hydrogen, a methyl group, an ethyl group, a methoxy machine, an ethoxy basis, or a halogen among the above-mentioned formula, and R4 and R5 are substitution, an unsubstituted aryl group, substitution, or an unsubstituted benzyl respectively independently.) n is 1 or 2.

[0020] Hereafter, an operation of this invention is explained.

[0021] The film in the amorphous state where it was stabilized is obtained by the polystyrene derivative compound of this invention being unable to receive an operation of heat, oxygen, carbon dioxide gas, a steam, etc. easily, as shown in the operation gestalt which is a new compound and is mentioned later, for example, forming a thin film by the applying method. Furthermore, since a variety of compounds are obtained by molecular weight or copolymerization, light can be emitted in a 410nm - 520nm wide range luminescence field.

[0022] The polystyrene derivative compound of this invention is compoundable using the styrene derivative compound (monomer) of this invention expressed for example, with the above-mentioned general formula (I).

[0023] Since properties, such as a luminescence, will fall if polymerization degree will become low if the content of the styrene derivative machine expressed with the above-mentioned general formula (II) becomes high, and content becomes low, it is desirable to consider as 60% or less 10% or more by the mole ratio.

[0024] For example, by considering as a copolymer with styrene, a butadiene, bitter taste lithograph nitril, etc., solubility can be raised and a paint film property can be made good.

[0025] using this polystyrene derivative compound as a luminous layer especially -- low luminescence

starting potential -- high -- brightness blue - green luminescence is obtained and an organic EL element with high stability can be realized

[0026] The electron poured in from the electron hole poured in from the anode plate or cathode can be efficiently transmitted to a luminous layer by preparing a hole-injection transporting bed between an anode plate and a luminous layer, or preparing an electron-injection transporting bed between cathode and a luminous layer.

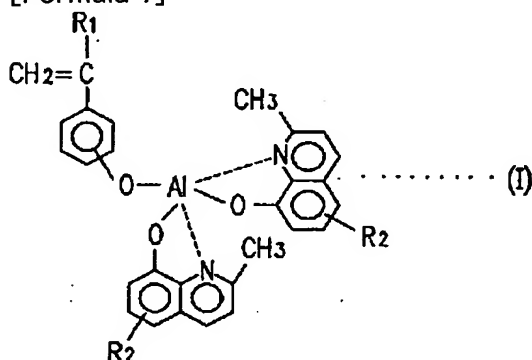
[0027] By preparing an electronic barrier layer between a luminous layer and a hole-injection transporting bed, or preparing an electron hole barrier layer between a luminous layer and an electron-injection transporting bed, the electron which it is going to leave in an electron hole [which it is going to leave in a cathode side], and anode plate side can be stored up in a luminous layer, and luminous efficiency can be raised. For example, by preparing the electronic barrier layer containing N expressed with the above-mentioned general formula (III), and N' type aromatic-amine compound, as shown in the operation gestalt mentioned later, brightness can be raised greatly.

[0028]

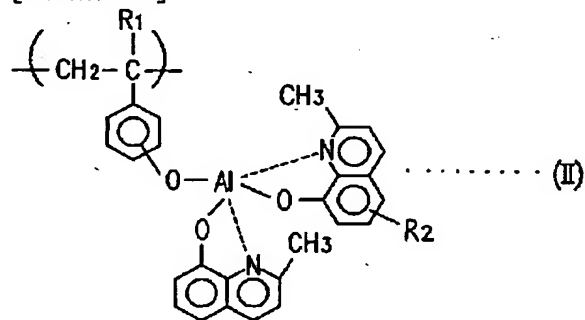
[Embodiments of the Invention] Below, the gestalt of operation of this invention is explained.

[0029] The polystyrene derivative compound of this invention which makes a composition unit the styrene derivative machine expressed with the styrene derivative compound and the following general formula (II) of this invention which are expressed with the following general formula (I) is a compound of the new structure indicated by neither CA (Chemical Abstract) nor JOC (Journal of Organic Chemistry).

[Formula 7]



[Formula 8]



(R_1 and R_2 are a methyl group or hydrogen respectively independently among the above-mentioned formula.)

[0030] On the other hand, the synthesis method of a related compound can apply the method well learned from the former, for example, such a synthesis method is indicated by JP,7-150139,A, JP,7-196620,A, JP,6-145146,A, Anal.Chem., 40 volume .1938. (1968), J.Chem.Soc., 1489 (1949), etc.

[0031] The process of macromolecule-izing can divide roughly fundamentally the synthetic method of the polystyrene derivative compound of this invention into the following two synthesis methods.

[0032] The 1st synthesis method is a method of compounding first the styrene derivative compound (monomer) of this invention expressed with the above-mentioned general formula (I), and carrying out copolymerization of styrene and its derivative compound to this.

[0033] The 2nd synthesis method carries out copolymerization of hydroxystyrene, styrene, and its derivative compound, and, next, is an aluminum salt and a method to which it is made to react.

[0034] From the standpoint on general composition, since it is difficult in many cases, the direction of the 2nd synthesis method tends to use refining a monomer in a pure form. However, since there is a danger that an unreacted hydroxy object will remain, the 2nd synthesis method requires strict reaction control.

[0035] Below, it explains in more detail about these synthetic methods.

[0036] (Synthetic example 1) The anhydrous toluene solution of 2Eq - 3Eq of 2-methyl-8-hydroxyquinolines was added into the anhydrous toluene solution of 1Eq of tributyl aluminum, and was stirred gently 10 minutes to about 20 minutes. Next, the anhydrous toluene solution of 1Eq - 1.5Eq of hydroxystyrene (the Shin-etsu chemistry company make) was added. The powder of white or yellow white deposited by carrying out the heating reflux of this reaction mixture for 1 hour to about 3 hours. It is also possible to react at the temperature of 60 degrees C or less which a radical cannot generate easily if needed, or to add a non-phenol system polymerization inhibitor further.

[0037] Thereby, the styrene derivative compound of this invention whose R₁ and R₂ in the above-mentioned general formula (I) are hydrogen was obtained. In addition, the purity of a product and identification were judged with the content nitrogen value by the kale DARU method. The calculated value and actual measurement were as follows.

[0038] calculated-value: -- 6.06% actual measurement: -- solution polymerization was performed by small-quantity(0.001Eq - about 0.05Eq)-adding polymerization initiators, such as benzoyl peroxide (BPO) and an azobisisobutyronitril (azobisisobutyronitril), into a styrene [which was obtained by doing in this way 6.21% / 1Eq of styrene derivative compounds and 2Eq of styrene] anhydrous chlorobenzene solution, and carrying out heating reflux for 3 hour - 5 hours By carrying out heat washing of this in an acetone, alcohol, etc., the polystyrene derivative compound of this invention of yellow white was obtained. In addition, the purity of a product and identification were judged with the content nitrogen value by the kale DARU method. The actual measurement was 3.32%. Therefore, although the original preparation ratio of a styrene derivative compound and styrene was 2:1, it turns out that the copolymer with many styrene components near about 3:1 is obtained in fact. Furthermore, it judged also by change of disappearance of absorption of 1440cm⁻¹ based on a vinyl group by IR measurement (the KBr method), and absorption of 1500cm⁻¹-1650cm⁻¹.

[0039] (Synthetic example 2) The powder of the yellow which has blue fluorescence was obtained like the above-mentioned synthetic example 1 except making the rate of styrene into 1Eq. The actual measurement was 3.47% when the content nitrogen value of this powder was measured. Therefore, although the original preparation ratio of a styrene derivative compound and styrene was 1:1, it turns out that the copolymer near composition of the synthetic example 1 is obtained.

[0040] Styrene: (Synthetic example 3) Add gradually the anhydrous toluene solution of 10g (hydroxyl-group 6.4 millimole (this is made into 1Eq) : the Shin-etsu chemistry company make) of copolymers of hydroxystyrene (mix char of meta-object and Para object) =3:1 (molecular weight 3,500 [about]) under a room temperature into the anhydrous toluene solution of 1Eq of tributyl aluminum, and it carries out heating reflux for 3 hours to about 5 hours. The massive object of the shape of hard rosin of yellow white or a yellowish brown color deposited with advance of a reaction. The powder almost near yellow was obtained by melting this massive object to dimethyl sulfo oxide, making it precipitate in an acetone or ethyl acetate, and refining after removing insoluble matter. When the content nitrogen value of this powder was measured, an actual measurement is 3.04% and it turns out that about 83% of hydroxystyrene is formed into a screw (2-methyl-8-quinolilato) aluminum (III) complex, and the 3 yuan copolymer of styrene:hydroxystyrene:aluminum (III) complex styrene =18:1:5 is obtained mostly.

[0041] (Synthetic example 4) As a start raw material, the powder of the yellow white which has fluorescence nature was obtained almost like the above-mentioned synthetic example 3 except using 10g (hydroxyl-group 4.8 millimole) of copolymers of styrene:butadiene:hydroxystyrene (mix char of meta-object and Para object) =4:1:1 (molecular weight 5,000 [about]).

[0042] (Synthetic example 5) As a start raw material, the powder of yellow white was obtained almost like

the above-mentioned synthetic example 3 except using 8g (hydroxyl-group 1.3 millimole) of copolymers of styrene:acrylonitrile:hydroxystyrene (mix char of meta-object and Para object) =3:1:1 (molecular weight 6,500 [about]).

[0043] Although the polystyrene derivative compound of this invention whose R1 and R2 are hydrogen is obtained, either [at least] R1 or R2 can also compound the polystyrene derivative compound of other this inventions which are methyl groups by the almost same method. [in / the above-mentioned general formula (II) / as mentioned above] For example, that whose R1 R2 is [R1] hydrogen in a methyl group, R1 is [R2] 4-methyl group from hydrogen, and R2 is 5-methyl group from hydrogen is mentioned.

[0044] The polystyrene derivative compound of this invention has the polymerization degree in a low inclination comparatively, and polymerization degree becomes low, so that the rate for which the styrene derivative machine especially expressed with the above-mentioned general formula (II) accounts in a polymer becomes high. If the rate of a styrene derivative machine expressed with the above-mentioned general formula (II) exceeds 40-mol %, polymerization degree will become 30 or less units, and if 60-mol % is exceeded, a polymerization will hardly progress. On the contrary, if the rate for which the styrene derivative machine expressed with the above-mentioned general formula (II) accounts in a polymer becomes low, the depression as organic EL elements, such as a luminescence, will become remarkable. It is desirable that the rate of a styrene derivative machine expressed with the above-mentioned general formula (II) from the point of holding the 410nm - 460nm blue luminescence is less than [50 mol %]. When these are considered synthetically, for a blue light emitting device, it is less than [more than 20 mol % 50 mol %] that the rate of a styrene derivative machine expressed with the above-mentioned general formula (II) is less than [more than 10 mol % 60 mol %] desirable still more preferably.

[0045] Furthermore, about especially paint film formation of the polystyrene derivative compound of this invention, when applying the applying method, the solubility is also important. In addition, it is important also about the stability and the formed paint film property of a solution. About especially a paint film property, since the element property and resistance to environment of an organic EL element are influenced, the material properties of a polystyrene derivative compound also including the method of application or the dryness method are very important.

[0046] As the method of application, although dip coating, the spin coat method, the air knife method, a doctor blade method, etc. are mentioned, from the point of uniform thin film formation, the spin coat method is suitable. About the dryness method, although based also on the property of the solvent used, early rapid heating is avoided, it heats gradually from about 50 degrees C under damp, and, finally it is desirable to perform [of 10 minutes or more] prolonged dryness comparatively at the temperature of 50 degrees C - 150 degrees C.

[0047] If the rate of a styrene derivative machine expressed with the above-mentioned general formula (II) in relation to this becomes high when the solubility of the styrene derivative compound (monomer) itself expressed with the above-mentioned general formula (I) is not not much good, the solubility of the polystyrene derivative compound of this invention will also fall.

[0048] For this reason, it also becomes important to aim at paint film nature and soluble improvement by copolymerization with other monomers with raising the solubility of the styrene derivative machine itself expressed with the above-mentioned general formula (II).

[0049] As such a monomer, styrene is mentioned first. As the other monomer, acrylate derivative compounds, such as methacrylate derivative compounds, such as a butadiene, acrylic nitril, vinyl acetate, methyl methacrylate, and butyl methacrylate, ethyl acrylate, and butyl acrylate, etc. are mentioned. Also in these monomers, it is desirable to use [point / of r1 and r2 (the formation ratio of a copolymer, a copolymer obtained i.e., easy) / of styrene conversion] a butadiene and acrylic nitril further also from paint film nature and a soluble point. As for the rate of these monomers, it is desirable that it is less than [50 mol %], and the remarkable fall of a luminescence property is caused more than by it.

[0050] About a polymerization method, it is not restricted to solution polymerization which was mentioned above, but polymerization methods, such as a distributed polymerization, and an emulsion polymerization, bulk polymerization, can also be applied.

[0051] Although you may be a 3 yuan or more copolymer even if a copolymer is a 2 yuan copolymer in order to use for organic EL, from points, such as property sides, such as luminescence, and film physical properties, it is desirable that it is a 2 yuan or 3 yuan copolymer.

[0052] As for the polystyrene derivative compound of this invention, a variety of compounds are obtained by molecular weight and copolymerization. While luminescence is obtained in a 410nm – 520nm wide range luminescence field based on the versatility of such a compound, the organic EL element which can emit light for blue – green is realizable with low luminescence starting potential. Furthermore, these compounds cannot receive an operation of heat, oxygen, carbon dioxide gas, a steam, etc. easily generally, and can make it a stable organic EL element chemically and physically. In addition, by application of the applying method, formation of a thin film is possible, it is transparent, and the amorphous state in high-humidity/temperature and low-humidity/temperature where it was stabilized can be held, it is smooth, and since the film excellent in adhesion is obtained, in connection with it, an organic EL element with high stability is realizable.

[0053] the reason which a wide range luminescence field discovers among the effects of these is considered to be based on the structural feature of the screw (2-methyl-8-quinolilato) aluminum which becomes the basis of luminescence. Moreover, it thinks because the reason which can emit light can ease the energy barrier of charge pouring which exists in a field side when it becomes fixed arranging [of the screw (2-methyl-8-quinolilato) aluminum which becomes the basis of luminescence] and the relation between illuminant child machines becomes strong by the bird clapper to a macromolecule, especially a copolymerization macromolecule with low luminescence starting potential. Furthermore, the reason a stable property is acquired chemically and physically is considered for the holding power of an amorphous form, the stability with the passage of time in an interface state, etc. to improve according to the molecular structure of the monomer by the methyl group substitution of the 2nd place.

[0054] Furthermore, although condensation polymerization system macromolecules, such as vinyl system macromolecules, such as the poly butyral, and a polycarbonate, etc. can be blended to the low polystyrene derivative compound of polymerization degree and coat nature can also be raised to it, since having a bad influence on a luminescence function is also considered, it is desirable [these macromolecules] to blend small quantity as much as possible.

[0055] Next, the typical lamination of the organic EL element of this invention is explained.

[0056] for example, (example 1 of composition) --

An anode plate / luminous layer / cathode (example 2 of composition)

An anode plate / hole-injection transporting bed / luminous layer / cathode (example 3 of composition)

The composition of an anode plate / hole-injection transporting bed / luminous layer / electron-injection transporting bed / cathode is mentioned.

[0057] Furthermore, a charge barrier layer can also be prepared if needed. As this charge barrier layer, although there are two types, an electron hole barrier layer and an electronic barrier layer, the electronic barrier layer from a point [be / efficient / material- / it] is more desirable in many cases. In the case of an electronic barrier layer, the position in which these charge barrier layers are prepared is between a luminous layer and a hole-injection transporting bed, and it is prepared so that the anode plate side front face of a luminous layer may be touched preferably. On the other hand, in the case of an electron hole barrier layer, it prepares so that a luminous layer may be touched between a luminous layer and cathode.

[0058] for example, (example 4 of composition) --

An anode plate / hole-injection transporting bed / electronic barrier layer / luminous layer / cathode (example 5 of composition)

An anode plate / a hole-injection transporting bed / electronic barrier layer / luminous layer / electron-injection transporting bed / cathode (example 6 of composition)

The composition of an anode plate / hole-injection transporting bed / electronic barrier layer / luminous layer / electron hole barrier layer / electron-injection transporting bed / cathode is mentioned.

[0059] Furthermore, it is also necessary to form a buffer layer depending on the case. Usually, this buffer layer considers as prevention of an ablation phenomenon, a further aims at improvement in the injection

efficiency of an electron hole or an electron, and it is prepared. As a compound used widely, various organometallic compounds, such as metal-containing ** phthalocyanine pigments, such as copper and titanium, a non-metal system phthalocyanine pigment or a thorium RUKOKI sial minium, zinc distearate, thorium cetyl acetone aluminum, and diacetyl acetone magnesium, or carbon black is mentioned. Although this buffer layer has the difference in some by in which position it prepares, it is easy to be the thing of 1nm – about 30nm of thickness which is a thin film comparatively. It is desirable to prepare between the layers to which an ablation phenomenon tends [especially] to happen, and it is effective to prepare a buffer layer between an anode plate and a hole-injection transporting bed and between a luminous layer and cathode, in being composition like the above (example 2 of composition), and when it is composition like – (example 3 of composition) (example 6 of composition), it is effective to prepare a buffer layer between an anode plate and a hole-injection transporting bed and between an electron-injection transporting bed and cathode.

[0060] In the organic EL element of this invention, it is desirable that lamination which was mentioned above is supported by the substrate. Although there is especially no limit as this substrate, the substrate which consists of what is generally used for the organic EL element, for example, glass, transparent plastics, a quartz, etc. can be used.

[0061] In addition, if lamination is made into a multilayer, since control will become difficult in manufacture of an organic EL element and a trouble will also increase, it is desirable that it is the easiest possible element structure.

[0062] Next, each class which constitutes the organic EL element of this invention is explained in more detail.

[0063] The electron hole transporting bed has the function to transmit the electron hole poured in from the anode plate to a luminous layer.

[0064] As such a transportation material, what is known as an electron hole transportation compound for electrophotography from the former, and the thing used as a hole-injection transportation compound of an organic EL element from the former can be used. For example, many compounds, such as a triazole compound (U.S. Pat. No. 3,112,197), a pyrazoline compound (U.S. Pat. No. 3,180,729), an arylamine compound (U.S. Pat. No. 3,567,450, said 3,180,703 numbers), a porphyrin compound (JP,63-295695,A), and a styryl amine compound (U.S. Pat. No. 4,127,412, JP,54-5445,A, JP,54-149634,A), can be mentioned.

[0065] A luminous layer is the thing of the shape of a thin film of 10nm – about 200nm of thickness which consists of an organic compound which has fluorescence nature by the solid state. (a) An electron hole can be poured in from an anode plate or a hole-injection transporting bed at the time of electric-field impression. And the pouring function in which an electron can be poured in from cathode or an electron-injection transporting bed, (b) It is required to have the function which offers the place of the reunion of the transportation function, the (c) electron, and electron hole to which the poured-in charge (an electron or an electron hole, usually electron hole) is moved by the force of electric field, and is made to emit light according to this phenomenon. In addition, although an electron hole may be poured in, easy and an electron may be poured in, there may be a difference in easy and size may be in the transportation function in which it is expressed with the mobility of an electron and an electron hole, it is desirable for one of charges to move.

[0066] As for the ionization energy of the point of being comparatively easy to pour in an electron hole to a luminous layer, in the above-mentioned pouring function, it is desirable by choosing an anode material suitably that it is less than [6.0V]. As for the electron affinity of the point of on the other hand being comparatively easy to pour in an electron by choosing a cathode material suitably to a luminous layer, it is desirable that it is less than [2.5V].

[0067] About the luminescence function of the polystyrene derivative compound of this invention used for a luminous layer in the organic EL element of this invention, it is in proportionality mostly with the fluorescence nature, and it is desirable for the fluorescence nature in a solid state to be strong.

[0068] If needed, a luminous layer is good also as a laminated structure more than two-layer, and it may consist of a host substance layer and a fluorescent substance as indicated by U.S. Pat. No. 4,769,292. In

this case, a host substance layer is a thin film-like layer and takes charge of a part of pouring transportation function and luminescence function among the functions of the above-mentioned luminous layer. On the other hand, a fluorescent substance will recognize minute amount (several %) existence into a host substance layer, and will bear a part of luminescence function to emit light according to combination of an electron and an electron hole. furthermore, the fluorescent substance which does not have the thin film plasticity -- a luminous layer -- you may add -- for example, 1, 1, 3, and 3-tetrapod phenyl-1,3-butadiene and 2 and 5-screw-(styryl)- 1, 3, and 4-OKISA diazole etc. can be used

[0069] As a method of thin-film-izing the above-mentioned electron hole transportation material and luminescent material, although the spin coat method, the cast method, the LB (Langmuir-Blodgett) method, a vacuum deposition, etc. are mentioned, for example, generally it is desirable to use a vacuum deposition and the spin coat method from the point of a homogeneous film being easy to be obtained and being hard to generate a pinhole.

[0070] When using a vacuum deposition, although it changes with orientation of the state of the thin film made into the sublimation temperature and the purpose of the organic material to be used, crystallinity, and a crystal etc., as for the condition, it is desirable to choose suitably generally in board heating temperature [of 50 degrees C - 500 degrees C], ten to 6 Pa [ten to 1 Pa to] degree of vacuum, evaporation-rate 0.01 nm/sec - 50 nm/sec, the substrate temperature of -50 degrees C - +300 degrees C, and the range of 5nm However, in a vacuum deposition, regulation of a thin film is difficult, the stable lamination is hard to be obtained and there is danger of decomposition by heat.

[0071] About the applying method, as mentioned above, in order to hold the homogeneity of thickness, it is desirable to use the spin coat method. Although the applying methods, such as the spin coat method, were methods in which thin-film-izing is possible simple, especially the material that can apply such an applying method was hardly found in metal-containing ** luminescent material. Therefore, a luminous layer can be formed mainly by the applying method, it is uniform, and the polystyrene derivative compound of this invention with which even dozens of nm thickness can respond is very effective.

[0072] It dries, after melting material to a solvent and applying by the spinner, when using the spin coat method. Although the condition changes with orientation of the state of the thin film made into the organic material to be used, a solvent, and the purpose, crystallinity, and a crystal etc., as a solvent generally used, solvents, such as dimethyl sulfo oxide, a dimethyl HORUMI amide, and an ethyl Cellosolve, are mentioned, and 0.1% - 2.0% of the concentration is suitable.

[0073] The electron-injection transporting bed prepared if needed has the function to transmit the electron poured in from cathode to a luminous layer, and consists of an electron-transport compound.

[0074] As such an electron-transport compound, there is especially no limit and it can be conventionally used out of a well-known compound. For example, a nitration fluorenon compound, a thio pyrazine oxide compound, a diphenyl quinone compound, an anthra quinodimethan compound (JP,57-149259,A, JP,58-55450,A), an ANTORAN compound (JP,61-225151,A, JP,61-233750,A), etc. are mentioned. A vacuum deposition is common also about the thin film formation method, and it is carried out in general according to electron hole transportation material.

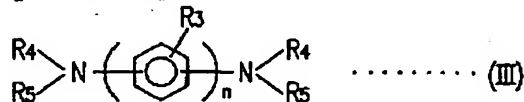
[0075] That to which a work function makes electrode material 4eV or more, a large metal, an alloy, conductive compounds, and such mixture as an anode plate is used. An anode plate is formed by methods, such as vacuum evaporatio and sputtering, using such electrode material. As for the resistance as an electrode, it is desirable that it is several 10ohms or less, and although thickness is based also on material, it is desirable that it is the range which is 10nm - 300nm.

[0076] That to which a work function, on the other hand, makes electrode material 4eV or less, a small metal, an alloy, conductive compounds, and such mixture as cathode is used. Cathode is formed by methods, such as vacuum evaporatio and sputtering, using such electrode material. The resistance and thickness as an electrode are almost of the same grade as an anode plate, and good.

[0077] Since the ejection efficiency of light improves by making luminescence penetrate from either the above-mentioned anode plate and cathode, it is desirable that either is transparent or translucent. Usually, it is common to make luminescence penetrate at an anode plate side, and ITO (Indium Tin Oxide) is widely

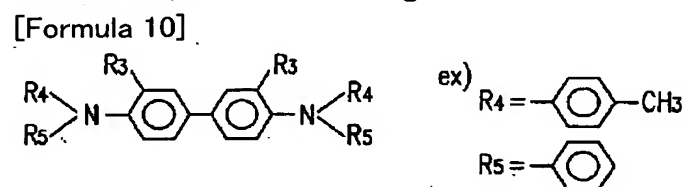
used as a material with high permeability.

[0078] Although a charge barrier layer has two kinds, an electronic barrier layer and an electron hole barrier layer, the electronic barrier layer has the role which stops the electron which it is going to leave in an anode plate side in a luminous layer from the luminous layer, and its luminous efficiency of an element improves by preparing this electronic barrier layer so that either between a luminous layer and a hole-injection transporting bed may be preferably touched on the anode plate side front face of a luminous layer. As for this electronic barrier layer, it is desirable that the electron mobility is the layer which is a low layer or has an electron affinity smaller than the electron affinity of a luminous layer rather than a luminous layer. As a desirable material, hole-injection material, such as N expressed with the following general formula (III), N' type aromatic-amine compound, and a triphenylamine system compound (JP,59-194393,A, JP,63-295695,A), is indicated, for example, and the inorganic amorphous compound is indicated by JP,3-77299,A.



(R3 is hydrogen, a methyl group, an ethyl group, a methoxy machine, an ethoxy basis, or a halogen among the above-mentioned formula, and R4 and R5 are substitution, an unsubstituted aryl group, substitution, or an unsubstituted benzyl respectively independently.) n is 1 or 2.

[0079] Among the above-mentioned general formula (III), when n is 1, as for the position of the amino group, it is desirable that they are m (meta) grade or p (Para) grade, when n is 2, as shown in the following formula, it is desirable that it is p (Para) grade (4 and 4'-), and as for the substitution position of R3, it is desirable that it is o (orthochromatic) grade of N of the amino group.



[0080] On the other hand, the electron hole barrier layer has the role which stops the electron hole which it is going to leave in a cathode side in a luminous layer from the luminous layer, and its luminous efficiency of an element improves by preparing this electron hole barrier layer so that either between a luminous layer and an electron-injection transporting bed may be preferably touched on the cathode side front face of a luminous layer. As for this electron hole barrier layer, it is desirable that the hole mobility is the layer which is a low layer or has bigger ionization energy than the ionization energy of a luminous layer rather than a luminous layer. For example, the inorganic amorphous compound is indicated by JP,3-77299,A and it is supposed that alpha-SiC of N type is desirable here. However, for the moment compared with an electronic barrier layer, the very effective compound as an electron hole barrier layer is not found, but especially development of the effective compound of an organic system is left behind as a future technical problem.

[0081] The organic EL element of this invention can be manufactured as follows, for example.

[0082] First, the hole-injection transportation material above-mentioned when preparing the hole-injection transporting bed after forming membranes by methods, such as vacuum evaporatio and sputtering, so that 500nm or less of thickness may become the range of 10nm - 200nm preferably about the thin film which consists of an anode material of a request on a substrate with the suitable organic EL element of the example 1 of the above-mentioned composition or the example 2 of composition, and forming an anode plate is formed on an anode plate by the method of a vacuum evaporatio and spin coat etc., and it considers as a hole-injection Since it is influenced about the thickness and the membrane formation conditions of this hole-injection transporting bed with the property of material, the amount of dopes of an impurity, etc. which are thin-film-ized, although it is difficult to specify the optimal thickness generally, in taking out luminescence from a substrate side, in order to raise a translucent rate, it is desirable to set thickness to 5nm - about 200nm.

[0083] next, this hole-injection transporting-bed top -- the polystyrene derivative compound of this

invention — the range of 5nm – 1500nm of thickness — it applies by the spin coat method etc. by 10nm – 500nm preferably, and a luminous layer is prepared. The thin film which consists of a cathode material on it is formed by methods, such as vacuum evaporation and sputtering, so that 500nm or less of thickness may become the range of 10nm – 300nm preferably, cathode is formed, and a desired organic EL element is obtained. In addition, it is also possible to make production sequence reverse in production of this organic EL element, to also prepare cathode in a substrate side and to prepare an anode plate in the best layer.

[0084] The organic EL element of the example 3 of composition is fundamentally producible like the example 1 of composition, and the example 2 of composition. However, in the case of an organic system material, it is desirable to use thin films, such as N type alpha-SiC, for a plasma CVD (Chemical Vapor Deposition) method etc. in the case of an inorganic system material, using methods, such as vacuum evaporation and sputtering, as a method of preparing an electron-injection transporting bed on a luminous layer. Even if it is an organic system material and the thickness of an electron-injection transporting bed is an inorganic system material, from the point of a luminescence function, it is desirable that it is 100nm or less. It is also possible to make production sequence reverse also in production of this organic EL element, to also prepare cathode in a substrate side and to prepare an anode plate in the best layer.

[0085] The organic EL element of the example 4 of composition is producible like the example 1 of composition – the example 3 of composition. However, when preparing an electronic barrier layer on a luminous layer, in the case of an organic system material, it is desirable to use a plasma CVD method etc. using methods, such as vacuum evaporation and sputtering, in the case of an inorganic system material. It is preferably set to 50nm or less 5nm – 200nm in order not to spoil permeability even if it is an organic system material, and the thickness of an electronic barrier layer is an inorganic system material.

[0086] Also about the organic EL element of the example 5 of composition, and the example 6 of composition, it is producible according to the example 1 of composition – the example 4 of composition.

[0087] Thus, if it impresses + for an anode plate and impresses about driver voltage 1V–30V for cathode as polarity of – in impressing direct current voltage to the organic EL element of this invention obtained, luminescence can observe from a transparent or translucent electrode side. On the other hand, luminescence is not produced even if it impresses voltage by reverse polarity.

[0088] Furthermore, only when alternating voltage is impressed to the organic EL element of this invention, an anode plate becomes + and cathode becomes the polarity of –, luminescence arises. In addition, it is easy to be arbitrary [the wave of the alternating voltage to impress].

[0089] Hereafter, although the example of this invention is further explained to a detail, this invention is not limited at all by these examples.

[0090] (An example 1 – example 5) The glass substrate (25mmx75mmx1.1mm Hoya Corp. make) which deposited ITO of 100nm of thickness as a transparent electrode (anode plate) was used as the transparent support substrate, the acetone was first used for ethyl alcohol and the degree for this, and ultrasonic cleaning was performed. Next, this transparent support substrate was dried with dryness nitrogen gas.

[0091] next, N, N, N', and N which fixed this transparent support substrate to the substrate electrode holder of a vacuum evaporation system, and performed sublimation refining on the boat for resistance heating made from molybdenum — ' – tetrapod phenyl –2 and 200mg of 7-diamino-9-full cage DIN compounds were put in. And heated the boat to 230 degrees C – 240 degrees C first, contents were made to deposit on a substrate in a 0.1nm/second – 0.3nm [/second] evaporation rate, and the hole-injection transporting bed of 50nm – 75nm of thickness was formed. The substrate temperature at this time was a room temperature.

[0092] Thus, the substrate in which the hole-injection transporting bed was formed is taken out from a chamber, and after carrying out filter filtration of the solution which melted the polystyrene derivative compound (what was compounded in the synthetic example 1 – the synthetic example 5) of this invention shown in the following table 1 to the solvent shown in the following table 1 and applying by the spinner on it, the vacuum drying was carried out at 50 degrees C. Thus, the luminous layer of about 70nm of thickness was formed.

[0093] Next, the mask made from a stainless steel was installed in the luminous layer side, it fixed to the

substrate electrode holder again, (Silver Ag) wire 0.5g was put into the tungsten basket, and 1g (Mg) of magnesium was put into the boat for resistance heating made from molybdenum. And the inside of a vacuum chamber was decompressed up to 1×10^{-4} Pa, the vacuum evaporation of Mg and Ag was carried out simultaneously, and the cathode of 200nm of thickness was formed.

[0094] Thus, about each organic EL element of the produced example 1 – an example 5, the current value which flowed direct current voltage in the atmosphere at the time of 15V impression, the brightness at that time, and the minimum voltage value luminescence was accepted to be were measured, and the result was shown in the following table 1. As shown in this table, as for each organic EL element of an example 1 – an example 5 using the polystyrene derivative compound of this invention as a luminous layer, high luminescence of brightness was obtained with the low voltage value.

[0095]

[Table 1]

実施例	発光層	使用溶剤 (W/V%)	電流値 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	発光開始電圧 (V)	最大発光波長 (nm)	発光色
1	合成例1	0-ジクロロ ベンゼン(1.2)	1.4×10^2	2500	8.4	445	青色
2	合成例2	0-ジクロロ ベンゼン(1.5)	9.6×10	3100	5.6	465	青緑色
3	合成例3	モノクロロ ベンゼン(1.5)	1.5×10^2	2200	4.3	450	青色
4	合成例4	ジメチルホルム アミド(1.0)	1.0×10^2	2300	9.0	440	青色
5	合成例5	ジメチルホルム アミド(0.8)	8.6×10	4100	4.5	435	青色

註：W/V(%) は塗液の濃度

[0096] Furthermore, about each organic EL element of an example 1 – an example 5, the peak of the emission spectrum at the time of voltage 15V impression was measured by the power ratio of the photomultiplier tube, and the result was shown in the above-mentioned table 1. As shown in this table, as for each organic EL element of an example 1 – an example 5 using the polystyrene derivative compound of this invention as a luminous layer, luminescence of a blue shell bluish green color was obtained. In addition, the emission spectrum of the organic EL element of an example 3 was a thing as shown in drawing 1.

[0097] (Example 6) In the organic EL element of the above-mentioned example 4, N, N, N', the N'-tetrapod benzyl -3, and the 3' dichloro-benzidine were formed by the vacuum deposition method between a hole-injection transporting bed and cathode, and the electronic barrier layer of 25nm of thickness was prepared in it. As a result of measuring the property of this organic EL element, luminescence brightness became 2600 cd/m² and it rose about 15% compared with the case where an electronic barrier layer is not prepared. In addition, a big change was not looked at by the emission spectrum.

[0098]

[Effect of the Invention] By using the polystyrene derivative compound of this invention which made the composition unit the styrene derivative machine expressed with the above-mentioned general formula (II), or was made into the copolymer combining other monomers as a material in a luminous layer, as explained in full detail above It has the thermal stability (holding power of an amorphous form, stability with the passage of time in an interface state, etc.) and high endurance based on structure of this compound, and luminous efficiency is raised by low driver voltage, and since a raise in brightness is possible and blue, the organic EL element from which luminescence of a bluish green color is obtained is realizable. Moreover, since a luminous layer can be formed by application, the stable lamination can be obtained and it is possible to produce easily the organic EL element which has the outstanding property. furthermore, luminous efficiency is further improved by preparing a specific electronic barrier layer if needed -- making -- high -- brightness luminescence can be obtained

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the emission spectrum of the organic EL element of an example 3.

[Translation done.]